

J6 1000248  
JAN 1986

<p>86-045884/07 A60 E13 (E24)  <b>mitsubishi denki kk.</b>  13.06.84-JP-121533 (06.01.86) C09b-67 C09k-15/08  Water-soluble antioxidant preventing dye and plastics deterioration -  contains <u>cyclodextrin</u> clathrate cpd. of tocol derivative.  C86-019395</p>	MITQ 13.06.84 *J6 1000-288-A	A(8-A6, 10-E) E(6-A3)
<p>The tocol deriv. includes alpha-tocopherol, beta-tocopherol, gamma-tocopherol, 5,7-dimethyltocopherol, etc. The cyclodextrin includes alpha-cyclodextrin, beta-cyclodextrin and gamma-cyclodextrin. The solvent which dissolves tocol derivative and a cyclodextrin includes DMSO, N-methyl-2-pyrrolidone and DMF.</p> <p><b>USE/ADVANTAGE</b> - <del>Water soluble</del> antioxidant useful for preventing discolouration of water soluble dyes and deterioration of water soluble plastics is provided.</p> <p>In an example, 1 pt.wt. beta-cyclodextrin and 1 pt.wt. alpha-tocopherol were dissolved in 100 pts.wt. DMSO. The soln. was stirred for a while and DMSO was evaporated with a rotary evaporator. The residue was dissolved in 100 pts.wt. of water. The soln. was centrifuged for 10 min. at 10 deg.C and 5000g. The supernatant was the antioxidant. (3pp Dwg.No.0/2)</p>		

© 1986 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

14. 61-288, Jan. 6, 1986, WATER-SOLUBLE ANTIOXIDANT; KIMIE ENMANJI, et al.,  
C09K 15\*08; C09B 67\*00

61-288

L9: 44 of 49

## ABSTRACT:

**PURPOSE:** To provide a water-soluble antioxidant having an excellent effect, consisting of a cyclodextrin inclusion compd. of a tocol derivative.

**CONSTITUTION:** A tocol derivative (pref. tocol having no phytol, e.g. alpha-tocopherol) and cyclodextrin (e.g. alpha-cyclodextrin) are

61-288

L9: 44 of 49

dissolved in a solvent (e.g. dimethyl sulfoxide or N-methyl-2-pyrrolidone) with stirring, and the solvent is then removed by evaporation, etc., thus obtaining a cyclodextrin inclusion compd. of a tocol derivative. The inclusion compd. is useful as a water-soluble antioxidant for preventing oxidation of foods, fading of dyes and deterioration of plastics.

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-288

⑫ Int. Cl.

C 09 K 15/08  
C 09 B 67/00

識別記号

府内整理番号  
7003-4H  
7433-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 水溶性酸化防止剤

⑮ 特 願 昭59-121533

⑯ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑰ 発明者 円満字 公衛 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑰ 発明者 山口 裕之 日立市森山町4丁目13番24号

⑰ 発明者 江藤 昌平 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑰ 出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑰ 代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

水溶性酸化防止剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) トコール樹導体のシクロデキストリン包接化合物を含有する水溶性酸化防止剤。

(2) トコール樹導体が $\alpha$ -トコフェロールである特許請求の範囲1に記載の水溶性酸化防止剤。

## 3. 発明の詳細を説明

## (発明の技術分野)

この発明は、水溶性の酸化防止剤に関するものである。

## (背景技術)

従来の酸化防止剤は、油墨の酸化防止、プラスチックの酸化防止および金物の退色防止などに広く使用されている。しかし、その大部分のものは、油溶性であり、水溶性染料の退色防止および水溶性プラスチックの劣化防止などにはアスコルビン酸などの酸化防止能力の低いものが使われているにすぎなかつた。

## (発明の概要)

この発明は、上記従来のものの欠点を除去するためになされたもので、トコール樹導体のシクロデキストリン包接化合物を含有するものを用いることにより、酸化防止能力に優れた、水溶性酸化防止剤を提供することを目的とする。

## (発明の実施例)

この発明に係るトコール樹導体としては、例えば、 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、 $\delta$ -トコフェロール、 $\beta$ 、 $\gamma$ -ジメチルトコール、 $\beta$ -メチルトコール、 $\beta$ -メチルトコール、トコール、 $\alpha$ -トコトリエノール、 $\beta$ -トコトリエノール、 $\gamma$ -トコトリエノールおよび $\delta$ -トコトリエノールなどがあり、中でも、フイトールのないトコールを用いることは、包接率が高くなるので好ましい。

この発明に係るシクロデキストリンとしては、例えば、 $\alpha$ -シクロデキストリン、 $\beta$ -シクロデキストリンおよび $\gamma$ -シクロデキストリンがある。

上記組成物を用いることにより、この発明の水

活性酸化防止剤を得るには、例えば、上記トコール誘導体およびシクロデキストリンを、両者を混かす溶液に浴かし、その後、浴液を除去するという方法を用いる。そのような浴液としては、例えば、ジメチルスルフォキシド、ジメチル-2-ピロリドンおよびジメチルフルムアミドなどがある。

以下実施例によりこの発明を説明するが、この発明はこれに限らずない。

#### 実施例1

1重量部の $\beta$ -シクロデキストリンおよび1重量部の $\alpha$ -トコフェロールを100重量部のジメチルスルフォキシドに浴かし、しばらく攪拌後、ロータリエバボレーターでジメチルスルフォキシドを蒸発させる。このものを100重量部の水に浴かし、10℃で $5000 \times g$ で10分間遠心して上澄を取りこの発明の一実施例の水溶性酸化防止剤を得る。第1図に、上記この発明の一実施例の水溶性酸化防止剤の水溶液の紫外吸収スペクトルを示す。これによると、 $\alpha$ -トコフェロールが

水溶性になつてゐることが、その吸収波長により解る。

別に、5mgのメチレンブルーを100mlの水に浴かしてメチレンブルー水溶液を得る。1mlの分光測定用セルに上記メチレンブルー水溶液0.5mlおよび上記この発明の一実施例の $\alpha$ -トコフェロール- $\beta$ -シクロデキストリン包接化合物水溶液2.5mlを加えると、このものの、メチレンブルーの吸収極大である660nmにおける吸光度は、0.65である。

第2図は、メチレンブルーの光退色曲線図であり、図中(a)は、上記メチレンブルー水溶液に上記 $\alpha$ -トコフェロール- $\beta$ -シクロデキストリン包接化合物を添加したものに、150mW/cm<sup>2</sup>の超高圧水銀灯光を照射した時の照射時間(分)による660nmにおける吸光度変化を示す光退色曲線である。又、図中示されていないが、照射時間180分間の場合、660nmの吸光度は0.58となつた。

#### 実施例2

1重量部の $\beta$ -シクロデキストリンと1.5重量

部の $\beta$ -トコフェロールを100重量部のジメチル-2-ピロリドンに浴かし、ロータリエバボレーターを用いて、ジメチル-2-ピロリドンを蒸発させる。このものを100重量部の水に浴かし、10℃で $5000 \times g$ で10分間遠心して上澄を取り、この発明の他の実施例の水溶性酸化防止剤を得る。次に、実施例1で用いたメチレンブルー水溶液5mlおよび上記この発明の他の実施例の $\beta$ -トコフェロール- $\beta$ -シクロデキストリン包接化合物水溶液2.5mlを1mlの分光測定用セルに加えると、このものの660nmにおける吸光度は0.65である。さらに、上記メチレンブルー水溶液に上記 $\beta$ -トコフェロール- $\beta$ -シクロデキストリン包接化合物を添加したものに、150mW/cm<sup>2</sup>の超高圧水銀灯光を4.5分間照射すると吸光度は0.62となつた。

#### 比較例

実施例1で用いたメチレンブルー水溶液5mlおよび蒸留水2.5mlを1mlの分光測定用セルに加えると、660nmにおける吸光度は0.63である。

つた。このメチレンブルー水溶液に150mW/cm<sup>2</sup>の超高圧水銀灯光を照射した時の照射時間(分)による660nmにおける吸光度変化を示す光退色曲線を第2図中の曲線(b)に示す。

上記実施例および比較例に示したように、この発明の実施例のトコール誘導体のシクロデキストリン包接化合物は、水溶性であることが第1図により確認された。しかも、第2図に示すように、この発明の一実施例の上記包接化合物を添加したメチレンブルー水溶液の光退色曲線(b)から得られた光退色の反応速度定数 $k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ と、メチレンブルー水溶液の光退色曲線(a)から得られた光退色の反応速度定数 $k = 8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ とを比較すると、この発明の実施例の包接化合物を添加することにより、明らかに、酸化防止効果のあることが解る。

なお、実施例に示した光退色はメチレンブルーが光によって作り出した一重項酸素によるものであり、トコール誘導体がそれを消色することにより退色を防止していると考えられる。又、実施例

特開昭61-288(2)

その等性吸収により

ルーを100mlの水に  
溶解する。100ml  
シブルー水溶液0.5ml  
当例のα-トコフェロ  
ン包被化合物水溶液  
もとの、メチレンブル  
ーにおける吸光度は、

一の光退色曲線圖であ  
シブルー水溶液に上記  
シクロデキストリン包  
150m<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>の超高  
照射時間(分)による  
化を示す光退色曲線で  
ないが、照射時間180  
光度は0.58となつた。

2. キストリンとMS重量

では、染料等にメチレンブルーの退色防止につい  
て述べたが、他の染料でも同様の効果があり、さ  
らに、他の材料の劣化防止、酸化防止にも効果が  
ある。

(発明の効果)

以上説明したとおり、この発明は、トニール導  
体のシクロデキストリン包被化合物を含有する  
ものを用いることにより、酸化防止能力に優れた  
水溶性酸化防止剤を得ることができ、例えば染料  
の退色防止、プラスチックの劣化防止および食品  
等の酸化防止に有用である。

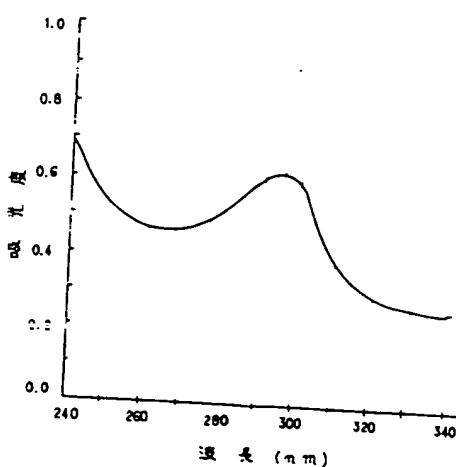
4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の一実施例のα-トコフェ  
ロール-β-シクロデキストリン包被化合物水溶  
液の紫外吸収スペクトル圖。第2図は、この発明  
の実施例の包被化合物の添加効果を示す光退色曲  
線圖である。

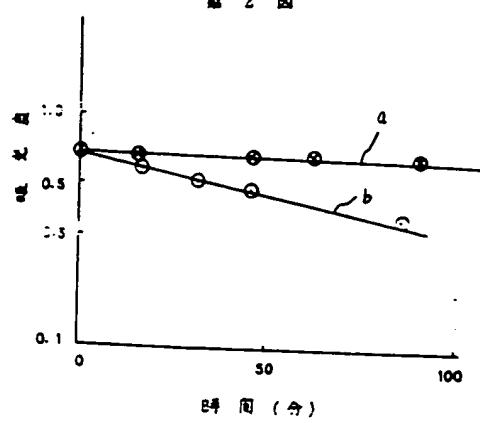
図中、(a)はこの発明の実施例の包被化合物を添  
加した時のメチレンブルー水溶液の光退色曲線。  
(b)はメチレンブルー水溶液の光退色曲線である。

特開昭61-288(3)

第1図



第2図



水溶液に150m<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>  
た時の照射時間(分)  
光度変化を示す光退色  
示す。

て示したように、この  
導体のシクロデキスト  
であることが第1図に  
第2図に示すように、  
包被化合物を添加した  
退色曲線(a)から得られ  
 $= 1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$   
り光退色曲線(b)から得  
れと  $= 8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$   
つ実施例の包被化合物  
うかに、酸化防止効果

3色はメチレンブルー  
を項酸素によるもので  
れを消色することによ  
もられる。又、実施例

1/29/1 (Item 1 from file: 350)  
DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002490203 WPI Acc No: 80-08217C/05  
XRAM Acc No: C80-C08217

Coating material for heat sensitive paper mfr. - prepd. by adding colour forming agent soln. to aq. cyclodextrin and mixing with developing and adhesive agents

Patent Assignee: (TOYE ) TOYO PULP KK

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 54158941	A	791215	8005 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 7868187 (780606)

Abstract (Basic): Cyclodextrin, contg. dye, a colour forming agent for heat sensitive paper is mixed with colour developing agent and adhesives, and the mixt. obtd. is ground to powder.

Colouration resulting from grinding procedure can be prevented and consequently, it is unnecessary to grind colour forming agent and colour developing agent separately. In addn., base fog at the time of coating is not observed, and colour density is improved.